

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP 03 / 13943



REC'D 23 JAN 2004	
WIPO	PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 02 589.8

**Anmeldetag:** 22. Januar 2003

**Anmelder/Inhaber:** Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

**Bezeichnung:** Interferenzpigmente

**IPC:** C 09 C, C 09 D, C 03 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

  
Brosig

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
64271 Darmstadt**

## **Interferenzpigmente**

## Interferenzpigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft Interferenzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Substraten sowie deren Verwendung, u.a. in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und in kosmetischen Formulierungen.

Interferenzpigmente werden als Glanz- oder Effektpigmente in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, insbesondere in der dekorativen Beschichtung, im Kunststoff, in Farben, Lacken, Druckfarben sowie in kosmetischen Formulierungen. Pigmente, die einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren Interferenzfarben zeigen, sind aufgrund ihres Farbenspiels von besonderem Interesse für Autolacke, fälschungssicheren Wertschriften und in der dekorativen Kosmetik.

Interferenzpigmente bestehen in der Regel aus plättchenförmigen Trägern, die mit dünnen Metalloxidschichten belegt sind. Die optische Wirkung dieser Pigmente beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an den vorwiegend parallel ausgerichteten Plättchen. Dabei entstehen durch Reflexion des Lichtes an den Grenzflächen von Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex Interferenzfarben (G. Pfaff in High Performance Pigments, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002, Kap. 7, Special Effect Pigments).

In der U.S. 3,331,699 werden Perlglanzpigmente mit brillanten Interferenzfarben und intensivem Glitzereffekt beschrieben. Die Pigmente basieren auf Glasplättchen, die mit einer durchscheinenden hochbrechenden Metalloxidschicht beschichtet sind. Als Metalloxide kommen  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Frage. Die Farbe der Pigmente ist dabei abhängig vom gewählten Metalloxid und von der Dicke der Metalloxidschicht. Viele Interferenzfarben von Silber über Gold, Violett, Blau und Grün lassen sich durch unterschiedliche Schichtdicken erzeugen. Die Glaszusammensetzung ist dabei unkritisch für die Beschichtung mit einem Metalloxid. Damit überhaupt eine Belegung erzielt wird, ist aber die Anwesenheit eines Keimbildners, wie z.B. Zinndioxid oder Boehmit, auf der Glasoberfläche zwingend erforderlich.

In der WO 97/46624 werden Perlglanzpigmente beschrieben, die auf Glasplättchen basieren und mit  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschichtet sind.

5 Glänzende Pigmente werden nur dann erhalten, wenn die dünne Metallschicht auf dem Träger sehr glatt und gleichmäßig ist. In der WO 97/46624 wird ausgeführt, dass die Beschichtung stark auf dem Träger haften muss, damit es bei der Verarbeitung nicht zu Bruch und/oder  
10 Ablösung der Beschichtung kommt. Vom Anwender wird eine nicht ausreichende Haftung der Metalloxidschicht auf dem Träger als mangelnde mechanische Stabilität des Pigmentes wahrgenommen, da bei mechanischer Belastung, z. B. durch Scherkräfte beim Verreiben des Pigmentes in einer kosmetischen Zubereitung auf der Haut, im Druckprozess, bei der Herstellung von Pigmentgranulaten oder beim  
15 Umpumpen in der Ringleitung einer Lackierstraße der Glanz stark abnimmt. Schon ein geringer Anteil von beschädigten Pigmentteilchen verursacht eine deutliche Verschlechterung der Koloristik der Pigmentanwendung.

20 Pigmente aus U.S. 3,331,699 und WO 97/46624 können aufgrund der verwendeten Glassorten nur bei Temperaturen unterhalb von 600 °C gegläht werden. Die Temperatur von 600 °C stellt hier aber keine scharfe Grenze dar, sondern ist ein Kompromiss aus schwer zu vereinbarenden anwendungstechnischen Anforderungen.

25 Bei niedriger Temperatur geglähte Pigmente mit  $\text{TiO}_2$ -Schichten zeigen erhöhte Photoaktivität, insbesondere bei der Einarbeitung in Kunststoffsystemen und sind für Artikel, die intensiver oder dauerhafter Lichteinwirkung ausgesetzt sind, nicht geeignet. Ursache hierfür sind die  
30 Porositäten und die großen aktiven Oberflächen der aufgefallten Metalloxidschichten, die erst bei Glühtemperaturen ab 700 °C verdichten. Dies führt zu einer verminderten Porosität der Metalloxidschichten und gleichzeitig zu einer Erhöhung der Brechungsindices und damit zu verbesserten optischen Eigenschaften der Pigmente.

35 Bei höheren Temperaturen werden aber die Pigmente durch die starke Erweichung der Glaskerne und damit einhergehende Deformation der

Plättchen sowie Bruch und/oder Ablösung der Beschichtung zerstört. Auch bei Glühtemperaturen von 600 °C und weniger kann es zu einer Verminderung der Schichthaftung auf dem Träger kommen, wodurch die mechanische Stabilität der Pigmente beeinträchtigt wird. Solche Pigmente sind in der Praxis nur bedingt einsetzbar.

Aus der EP 0 753 545 A2 sind goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis hochbrechender transparenter, nichtmetallischer plättchenförmiger Substrate bekannt, die mindestens ein Schichtpaket aus einer farblosen Beschichtung mit einer Brechzahl von  $n \leq 1,8$  und einer reflektierenden, selektiv oder nichtselektiv absorbierenden Beschichtung enthalten.

Geeignete Substrate, wie z.B. plättchenförmiges Eisenoxid,  $\text{BiOCl}$ , mit  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$  beschichteter Glimmer, weisen einen Brechungsindex von  $n \geq 2$  auf. Die goniochromatischen Glanzpigmente zeigen einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren intensiven Interferenzfarben und damit einen ausgeprägten Farbflop, der in vielen technischen Anwendungen von Vorteil, in dekorativen Anwendungen häufig erwünscht ist, in der großen Masse der Anwendungen von Perlglanzpigmenten jedoch nicht gewünscht wird.

Aus der WO 01/30920 sind deckende gold- und orangefarbene Interferenzpigmente bekannt, die sich dadurch auszeichnen, dass plättchenförmige Substrate mit mindestens zwei Schichtfolgen aus einer niedrigbrechenden Schicht und einer hochbrechenden Schicht aus einem Metalloxidgemisch aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  belegt sind.

Als Materialien für die niedrigbrechende Beschichtung werden  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgSiO}_3$  oder Gemische dieser Oxide genannt.

Wesentliche Merkmale bei den Pigmenten aus WO 01/30920 sind jedoch die Körperfarbe und das Deckvermögen durch die hohe Eigenabsorption der Mischoxidschichten. Damit sind nur deckende gold- und orangefarbene Pigmente zugänglich. Silberweiße Pigmente mit hohem Glanz sind ebenso wenig zugänglich wie hochglänzende Pigmente mit brillanten Interferenzfarben und hoher Transparenz. Besonders an silberweißen Pigmenten mit verbessertem Glanz besteht ein großer Bedarf seitens der Drucktechnik, in Kunststoffen, für Lacke und in der Kosmetik.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, silberweiße Interferenzpigmente mit hohem Glanz sowie hochglänzende Interferenzpigmente mit brillanten Interferenzfarben zur Verfügung zu stellen, die mechanisch stabil und einfach herstellbar sind und sich durch weitere vorteilhafte Anwendungseigenschaften auszeichnen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Interferenzpigmente auf der Basis von transparenten plättchenförmigen Substraten einen verbesserten Glanz, und intensivere Farben zeigen, wenn die Plättchen mit einer ersten Schicht aus  $\text{SiO}_2$  belegt werden, auf die dann eine hochbrechende Oxidschicht aus Titandioxid, Titansuboxid, Zirkonoxid, Zinnoxid, Chromoxid,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aufgebracht wird.

Erfindungsgemäße Pigmente mit Glasplättchen als Träger zeichnen sich gegenüber den beschichteten Glasplättchen aus dem Stand der Technik zusätzlich zu ihrem höheren Glanz noch durch ein deutlich verbessertes Glühverhalten aus. Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente auf Basis von Glasplättchen können bei Temperaturen  $> 700^\circ\text{C}$  gegläht werden, ohne dass es zu Deformationen oder zur Zerstörung der Plättchenstruktur kommt.

Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente sind dadurch den Pigmenten aus dem Stand nicht nur hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften wie Glanz und Farbstärke, sondern auch in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften, wie z.B. der mechanischen Stabilität und der Photostabilität, deutlich überlegen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Interferenzpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Substraten, die sich dadurch auszeichnen, dass sie

(A) eine Schicht aus  $\text{SiO}_2$  mit einer Schichtdicke von 5-150 nm

(B) eine hochbrechende Beschichtung aus Titanoxid, Titansuboxid, Zirkonoxid, Zinnoxid, Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) oder Chromoxid

und/oder

(C) ein Interferenzsystem bestehend aus alternierenden hoch- und niedrigbrechenden Schichten

5 und optional

(D) eine äußere Schutzschicht

enthalten.

10

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Interferenzpigmente in Farben, Lacken, insbesondere Automobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für elektrophotographische Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, in kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmente auch zur Herstellung von Pigmentanteilungen mit Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, Pigmentpräparationen sowie zur Herstellung von Trockenpräparaten, wie z.B. Granulaten, Chips, Pellets, Briketts, etc., geeignet. Die Trockenpräparate sind insbesondere für Druckfarben geeignet.

15

20

25

Geeignete Basissubstrate für die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente sind farblose oder selektiv oder nicht selektiv absorbierende plättchenförmige Substrate. Geeignete Substrate sind insbesondere natürlicher und/oder synthetischer Glimmer, plättchenförmiges Aluminiumoxid, Glas- oder  $\text{SiO}_2$ -Plättchen,  $\text{BiOCl}$ , oder andere vergleichbare Materialien. Besonders bevorzugte Substrate sind Glasplättchen, Schichtsilikate und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen.

30

Insbesondere bevorzugt sind Glasplättchen aufgrund ihrer besonders glatten Oberfläche und ihres sehr hohen Reflexionsvermögens.

35

Die Größe der Basissubstrate ist an sich nicht kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. In der Regel haben die plättchenförmigen Substrate eine Dicke zwischen 0,005 und 10  $\mu\text{m}$ , ins-

5 besondere zwischen 0,1 und 5  $\mu\text{m}$ . Die Ausdehnung in den beiden anderen Bereichen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 2 und 200  $\mu\text{m}$  und insbesondere zwischen 5 und 60  $\mu\text{m}$ .

10 Besonders bevorzugt sind Glasplättchen mit einer durchschnittlichen Dicke von  $< 2 \mu\text{m}$ . Dickere Plättchen können in den gängigen Druckverfahren und bei anspruchsvollen Lackierungen in der Regel nicht eingesetzt werden. Vorzugsweise besitzen die Glasplättchen Dicken von  $< 1 \mu\text{m}$ , insbesondere von  $< 0,7 \mu\text{m}$ . Insbesondere sind bevorzugt Glasplättchen mit Dicken von 0,25-0,5  $\mu\text{m}$ . Der Durchmesser der Glasplättchen liegt vorzugsweise bei 5-250  $\mu\text{m}$ , insbesondere bevorzugt bei 10-100  $\mu\text{m}$ . Glasplättchen mit diesen Dimensionen können z.B. nach dem in der EP 0 289 240 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

20 Die Glasplättchen können aus allen dem Fachmann bekannten Glastypeen bestehen, wie z.B. Fensterglas, C-Glas, E-Glas, ECR-Glas, Duran<sup>®</sup>-Glas, Laborgeräteglast oder optisches Glas. Insbesondere bevorzugt ist E-Glas und ECR-Glas. Der Brechungsindex der Glasplättchen liegt vorzugsweise bei 1,45-1,80, insbesondere bei 1,50-1,70.

25 Die chemische Zusammensetzung der Glasplättchen ist aufgrund der Belegung mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht (Schicht (A)) allerdings von untergeordneter Bedeutung für die weiteren Beschichtungen und die resultierenden anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente. Durch die  $\text{SiO}_2$ -Belegung wird die Glasoberfläche vor chemischer Veränderung wie Quellung, Auslaugen von Glasbestandteilen oder Auflösung in den aggressiven sauren Belegungslösungen geschützt.

30 Während des Glühprozesses kommt es im Fall der Glasplättchen an der Grenzfläche zwischen Glaskörper und aufgefälltem  $\text{SiO}_2$  zu einem innigen Verbund der chemisch verwandten Materialien. Aufgrund der hohen Erweichungstemperatur gibt die aufgefällte  $\text{SiO}_2$ -Hülle den Substraten auch beim Glühen oberhalb von 700 °C die erforderliche mechanische Stabilität. Auch die Haftung der auf die  $\text{SiO}_2$ -Schichten folgenden hochbrechenden Beschichtung(en) ist sehr gut, auch oberhalb 700 °C.

35



Die Dicke der Schicht (A) auf dem Substrat kann in Abhängigkeit vom gewünschten Effekt in weiten Bereichen variiert werden. Die Schicht (A) weist Dicken von 5-150 nm auf. Für die Steuerung von Glanz und Farbstärke sind Schichtdicken von 30-100 nm bevorzugt.

Die SiO<sub>2</sub>-Schicht kann auch mit Rußpartikeln, Farbpigmenten, und/oder Metallpartikeln dotiert sein. Der Anteil an Dotiermittel in der SiO<sub>2</sub>-Matrix beträgt 1-30 Gew. %, vorzugsweise 2-20 Gew.%, insbesondere 5-20 Gew. %.

Die hochbrechende Beschichtung (B) besteht vorzugsweise aus Metalloxiden und/oder Suboxiden.

Vorzugsweise besteht die Schicht (B) aus Metalloxiden, wie z.B. TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ferner aus Titansuboxiden (TiO<sub>2</sub> teilweise reduziert mit Oxidationszahlen von < 4 bis 2 wie die niederen Oxide Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis zu TiO), Titanoxynitriden, FeO(OH), dünnen semitransparenten Metallschichten, z.B. aus Al, Fe, Cr, Ag, Au, Pt, Pd bzw. Kombinationen davon. Die TiO<sub>2</sub>-Schicht kann in der Rutil- oder in der Anatasmodifikation vorliegen, vorzugsweise handelt es sich um Rutilschichten. Die Herstellung von Rutil erfolgt vorzugsweise nach dem Verfahren aus der EP 0 271 767.

Vorzugsweise handelt es sich bei der Schicht (B) um eine Metalloxidschicht, insbesondere um TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> oder Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Insbesondere bevorzugt ist Titandioxid.

Die Schicht (B) kann selbstverständlich auch aus mehreren hochbrechenden Schichten bestehen. Vorzugsweise besteht die Schicht (B) aus nur einer Schicht, ferner aus zwei Schichten.

Die Dicke der hochbrechenden Schichten richtet sich nach der gewünschten Interferenzfarbe. Vorzugsweise beträgt die Dicke der Schicht (B) 60-300 nm. Durch die Kombination der dünnen SiO<sub>2</sub>-Schicht mit einer hochbrechenden Metalloxidschicht lassen sich beispielsweise Interferenz-

farben von reinem Silberweiß über Gold bis zu einem intensiven Grün erhalten.

5 Auf die Schicht (B) können alternierend weitere hoch- und/oder niedrigbrechende Schichten (Schicht C) aufgebracht werden. Die Anzahl der Schichten beträgt vorzugsweise zwei, ferner drei, vier, fünf oder sieben Schichten.

10 Insbesondere Interferenzpakete bestehend aus hoch- und niedrigbrechenden Schichten auf der Schicht (B) führen zu Pigmenten mit gesteigertem Glanz und einer nochmals gesteigerter Interferenzfarbe.

15 Anstelle der Schicht (B) kann auch direkt auf die  $\text{SiO}_2$ -Schicht ein Interferenzsystem aus alternierenden hoch- und niedrigbrechenden Schichten aufgebracht werden (Schicht C).

20 Die Dicke der einzelnen Schichten mit hohem bzw. niedrigem Brechungsindex ist dabei wiederum wesentlich für die optischen Eigenschaften des Pigments. Für das erfindungsgemäße Interferenzpigment müssen die Dicken der einzelnen Schichten genau aufeinander eingestellt werden. Die Dicke der Schicht (C) beträgt 40-80 nm, vorzugsweise 60-600 nm, insbesondere 100-400 nm.

25 Als hochbrechende Schicht kommen alle Materialien in Frage, die bei der Schicht (B) aufgeführt worden sind.

30 Als farblose niedrigbrechende für die Beschichtung (C) sind vorzugsweise Metalloxide bzw. die entsprechenden Oxidhydrate, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Verbindungen wie  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgSiO}_3$  oder ein Gemisch der genannten Metalloxide, geeignet. Bei dem Interferenzsystem der Schicht (C) handelt es sich insbesondere um eine Schichtenfolge aus  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ .

35 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente auch eine semitransparente Metallschicht als äußere Schicht aufweisen. Derartige Beschichtungen sind z.B. aus der DE 38 25 702 A1 bekannt. Bei den

Metallschichten handelt es sich vorzugsweise um Chrom- oder Aluminiumschichten mit Schichtdicken von 5-25 nm.

- 5 Selbstverständlich können als hochbrechenden Schichten (B) und/oder (C) auch farblose hochbrechende Materialien, wie z.B. Metalloxide, insbesondere  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ , verwendet werden, die mit absorbierenden Farbmitteln, wie z.B. Berliner Blau, Karminrot, eingefärbt sind. Die absorbierenden Farbmittel können auch auf die hochbrechende
- 10 Beschichtung als Film aufgebracht werden. Beispiele für derartige Beschichtungen sind z.B. bekannt aus der DE 23 13 332.

Besonders bevorzugte Interferenzpigmente werden nachfolgend genannt:

- 15 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$   
 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  + Berliner Blau
- 20 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  + Karminrot  
 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$   
 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  + Cr
- 25 Glimmerplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$   
 Glimmerplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
 Glimmerplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
 Glimmerplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 Glimmerplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  + Berliner Blau  
 Glimmerplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  + Karminrot
- 30 Glimmerplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$   
 Glimmerplättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  + Cr
- 35  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  + Berliner Blau

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  + Karminrot

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{SnO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  + Karminrot

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$

5

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  + Cr

Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente lassen sich in der Regel leicht herstellen.

10

Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise nass-chemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten nass-chemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können. Derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44, 298, DE 23 13 331, DE 15 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren dem Fachmann bekannten Patentdokumenten und sonstigen Publikationen.

15

20

Bei der Nassbeschichtung werden die Substratpartikel in Wasser suspendiert und mit ein oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen oder einer Wasserglaslösung bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, dass die Metalloxide bzw. Metalloxydhydrate direkt auf den Plättchen ausgefällt werden, ohne dass es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base und/oder Säure konstant gehalten. Anschließend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und bei 50-150 °C für 6-18 h getrocknet und gegebenenfalls 0,5-3 h geglüht, wobei die Glühtemperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. In der Regel liegen die Glühtemperaturen zwischen 700 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 700 und 900 °C. Falls gewünscht, können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. geglüht werden, um dann zur Auffüllung der weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden.

25

30

35

Die Auffällung der  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf das Substrat erfolgt in der Regel durch Zugabe einer Kalium- oder Natronwasserglas-Lösung bei einem geeigneten pH-Wert.

5 Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z.B. die in EP 0 045 851 und EP 0 106 235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.

10 Der Farbton der Interferenzpigmente kann in sehr weiten Grenzen durch unterschiedliche Wahl der Belegungsmengen bzw. der daraus resultierenden Schichtdicken variiert werden. Die Feinabstimmung für einen bestimmten Farbton kann über die reine Mengenwahl hinaus durch visuell oder messtechnisch kontrolliertes Anfahren der gewünschten Farbe erreicht werden.

15 Zur Erhöhung der Licht-, Wasser- und Wetterstabilität empfiehlt es sich häufig, in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage. Durch diese Nachbeschichtung (Schicht D) wird die chemische Stabilität weiter erhöht oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Zur Verbesserung der Benetzbarkeit, Dispersierbarkeit und/oder Verträglichkeit mit den Anwendermedien können funktionelle Beschichtungen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$  oder deren Gemische auf die Pigmentoberfläche aufgebracht werden. Weiterhin sind organische Nachbeschichtungen möglich, z.B. mit Silanen, wie beispielsweise beschrieben in der EP 0090259, EP 0 634 459, WO 99/57204, WO 96/32446, WO 99/57204, U.S. 5,759,255, U.S. 5,571,851, WO 01/92425 oder in J.J. Ponjeé, Philips Technical Review, Vol. 44, No. 3, 81 ff. und P.H. Harding J.C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 11 No. 4, S. 471-493.

30  
35 Gegenüber den Pigmenten aus dem Stand der Technik ohne  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf dem Substrat zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmente durch ihre höhere Buntheit (Farbstärke  $C^*$ ), ihren höheren Glanz (L-Wert) und ausgeprägte Glitzereffekte, insbesondere bei den Pigmenten auf Basis von Glas- oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen, aus. Gegenüber den goniochromatischen

Pigmenten aus der EP 0 753 545 A1 zeigen die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente keine oder nur eine geringe Winkelabhängigkeit der Farbe.

5

Gegenüber der Lehre aus WO 01/30920 ergeben sich nur für  $\text{SiO}_2$  als Material für die erste Beschichtung des Trägers entscheidende Vorteile bezüglich Glanz und mechanischer Stabilität der erfindungsgemäßen Pigmente. Über die Offenbarung der WO 01/30920 hinaus sind mit der Erfindung silberweiße Pigmente und hochglänzende Interferenzpigmente mit brillanten Interferenzfarben, wie rot, blau oder grün, zugänglich. Die erfindungsgemäßen Pigmente lassen sich aufgrund ihrer Transparenz vorteilhaft mit Absorptionspigmenten oder Farben abmischen. Durch derartige Kombinationen lassen sich auf besonders einfache Weise ungewöhnlichen Farbeindrücke erzielen.

10

15

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel, vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Farben und Druckfarben und kosmetischen Formulierungen. Für die Herstellung der Druckfarben für, z.B. den Tiefdruck, Flexodruck, Offsetdruck, Offsetüberdrucklackierung, ist eine Vielzahl von Bindern, insbesondere wasserlösliche Typen, geeignet, wie sie z.B. von den Firmen BASF, Marabu, Pröll, Sericol, Hartmann, Gebr. Schmidt, Sicpa, Aarberg, Siegberg, GSB-Wahl, Follmann, Ruco oder Coates Screen INKS GmbH vertrieben werden. Die Druckfarben können auf Wasserbasis oder Lösemittelbasis aufgebaut sein. Weiterhin sind die Pigmente auch für die Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen sowie für die Anwendungen im Agrarbereich, z.B. für Gewächshausfolien sowie z.B. für die Farbgebung von Zeltplanen, geeignet.

20

25

30

Da die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente einen starken Glanz mit intensiven Interferenzfarben und stark ausgeprägtem Glitzereffekt verbinden, lassen sich mit ihnen besonders wirksame Effekte in den verschiedenen Anwendungsmedien erzielen, z.B. in kosmetischen Formulierungen wie z.B. Nagellacken, Lippenstiften, Pressspudern, Gelen, Lotionen, Seifen, Zahnpasten, in Lacken wie z.B. Autolacken,

35

Industrielacken und Pulverlacken sowie in Kunststoffen und in der Keramik.

- 5 Aufgrund des guten Skin Feelings und der sehr guten Hautadhäsion sind die erfindungsgemäßen Pigmente sowohl für Personal Care Applications, wie z.B. Body Lotions, Shampoos, etc., als auch insbesondere für die dekorative Kosmetik geeignet.
- 10 Es versteht sich von selbst, dass für die verschiedenen Anwendungszwecke die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit organischen Farbstoffen, organischen Pigmenten oder anderen Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers) und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer- und SiO<sub>2</sub>-Plättchen etc. verwendet werden können. Die erfindungsgemäßen Pigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.
- 15
- 20 Als Füllstoffe sind z.B. zu nennen natürlicher und synthetischer Glimmer, Nylon Powder, reine oder gefüllte Melaminharze, Talcum, Gläser, Kaolin, Oxide oder Hydroxide von Aluminium, Magnesium, Calcium, Zink, BiOCl, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kohlenstoff, sowie physikalische oder chemische Kombinationen dieser Stoffe.
- 25
- 30 Bezüglich der Partikelform des Füllstoffes gibt es keine Einschränkungen. Sie kann den Anforderungen gemäß z.B. plättchenförmig, sphärisch oder nadelförmig sein.
- 35 Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Pigmente in den Formulierungen auch mit jeder Art von kosmetischen Roh- und Hilfsstoffen kombiniert werden. Dazu gehören u.a. Öle, Fette, Wachse, Filmbildner, Konservierungsmittel und allgemein anwendungstechnische Eigenschaften bestimmende Hilfsstoffe, wie z.B. Verdicker und rheologische Zusatzstoffe

wie etwa Bentonite, Hektorite, Siliciumdioxide, Ca-Silicate, Gelatinen, hochmolekulare Kohlenhydrate und/oder oberflächenaktive Hilfsmittel etc.

5 Die die erfindungsgemäßen Pigmente enthaltenden Formulierungen können dem lipophilen, hydrophilen oder hydrophoben Typ angehören. Bei heterogenen Formulierungen mit diskreten wässrigen und nichtwässrigen Phasen können die erfindungsgemäßen Pigmente in jeweils nur einer der beiden Phasen enthalten oder auch über beide Phasen verteilt sein.

10 Die pH-Werte der Formulierungen können zwischen 1 und 14, bevorzugt zwischen 2 und 11 und besonders bevorzugt zwischen 5 und 8 liegen.

15 Den Konzentrationen der erfindungsgemäßen Pigmente in der Formulierung sind keine Grenzen gesetzt. Sie können – je nach Anwendungsfall – zwischen 0,001 (rinse-off-Produkte, z.B. Duschgele) – 100 % (z.B. Glanzeffekt-Artikel für besondere Anwendungen) liegen.

20 Die erfindungsgemäßen Pigmente können weiterhin auch mit kosmetischen Wirkstoffen kombiniert werden. Geeignete Wirkstoffe sind z.B. Insect Repellents, UV A/BC-Schutzfilter (z.B. OMC, B3, MBC), Anti-Ageing-Wirkstoffe, Vitamine und deren Derivate (z.B. Vitamin A, C, E etc.), Selbstbräuner (z.B. DHA, Erytrose u.a.) sowie weitere kosmetische Wirkstoffe wie z.B. Bisabolol, LPO, Ectoin, Emblica, Allantoin, Bioflavanoide und deren Derivate.

25 Die erfindungsgemäßen Pigmente sind weiterhin geeignet zur Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, insbesondere für Druckfarben, enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Pigmente, Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive.

30 Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der Pigmente in Formulierungen wie Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Lacken, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern und in kosmetischen Formulierungen.

35



Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie jedoch zu beschränken.

5 **Beispiele**

**Beispiel 1:**

10 150 g Glasplättchen (Glas A nach Tabelle 1) mit einer mittleren Schichtdicke von 700 nm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Nun wird mit einer 5%igen Salzsäure der pH-Wert der Suspension auf 7,5 eingestellt. Anschließend wird eine Natronwasserglaslösung (112 g Natronwasserglaslösung enthaltend 26,8 % SiO<sub>2</sub> gelöst in 112 g VE-Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zudosieren einer 5 %igen Salzsäure konstant bei 7,5 gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 0,5 h nachgerührt. Dann wird der pH-Wert der Suspension auf 1,8 eingestellt, 15 min nachgerührt und eine salzsaure Zinntetrachloridlösung (3 g SnCl<sub>4</sub> \* 5 H<sub>2</sub>O, gelöst in 15 ml 25 %iger Salzsäure und 85 ml voll entsalztem Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32%igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min nachgerührt.

25 Es folgt ein Zudosieren einer 30 %igen Titan-tetrachloridlösung, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32%igen Natronlauge konstant gehalten wird. Durch Farbmessung während des Prozesses wird die Koloristik während Herstellung des Pigments kontrolliert und der Fällungsprozess nach dem Buntton (Bunttonwinkel  $\arctan b^*/a^*$ ) gesteuert. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15 min nachgerührt. Das Pigment enthält 20% gefälltes SiO<sub>2</sub> bezogen auf die Glasplättchen.

30 Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet bei 150 °C und bei > 700 °C gegläht.

35 Das fertige Pigment wird in einen handelsüblichen Nitrocellulose-Lack eingearbeitet und es werden Lackkarten angefertigt. Die Lackkarten zeigen ein sehr reines Silberweiß mit hohem Glanz.

Tabelle 1: Glaszusammensetzungen in %

Bestandteile	Glas A	Glas B
SiO <sub>2</sub>	64	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5
CaO	6,2	7,7
MgO	2,2	5,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	6,1
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	13,5	16
ZnO	3,7	0
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0

Beispiel 2:

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird ein silberweißes Pigment hergestellt. An Stelle von Glasplättchen der Zusammensetzung A nach Tabelle 1 werden Glasplättchen gleicher Dicke und Größenverteilung (20 – 200 µm) mit der Zusammensetzung B verwendet. Die Titandioxidbelegung wird zum gleichen Endpunkt wie in Versuch 1 gefahren.

Die erhaltenen Pigmente sind visuell nicht von denen aus Beispiel 1 zu unterscheiden.

Beispiele 3 - 5:

Nach der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift werden silberweiße Pigmente mit den folgenden Gewichtsanteilen SiO<sub>2</sub> bezogen auf die Glasplättchen hergestellt:

Beispiel 3: 2% SiO<sub>2</sub> durch Zudosierung von 11,5 g Wasserglaslösung gelöst in 11,5 g Wasser

Beispiel 4: 5% SiO<sub>2</sub> durch Zudosierung von 28 g Wasserglaslösung, gelöst in 28 g Wasser

Beispiel 5: 10% SiO<sub>2</sub> durch Zudosierung von 56 g Wasserglaslösung, gelöst in 56 g Wasser

Die Titandioxidbelegungen werden zum gleichen Buntton wie bei den Versuchen 1 und 2 gefahren.

5 Beispiele 6 und 7: (Vergleichsbeispiele ohne erste SiO<sub>2</sub>-Schicht):

150 g Glasplättchen der Zusammensetzung A nach Tabelle 1 mit einer mittleren Schichtdicke von 700 nm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Salzsäure auf pH 1,8 eingestellt. Anschließend wird eine salzsaure Zinntetrachloridlösung (4,5 g SnCl<sub>4</sub> \* 5 H<sub>2</sub>O, gelöst in 22,5 ml 25 %iger Salzsäure und 128 ml voll entsalztem Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32%igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min. nachgerührt.

Es folgt die Zudosierung einer 30 %igen Titantetrachloridlösung, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32%igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15 min nachgerührt.

Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen und bei 150 °C getrocknet. Eine Probe des Pigments wird bei 600 °C (Beispiel 6), eine andere bei 700 °C (Beispiel 7) jeweils 60 Minuten geglüht

Die fertigen Pigmente werden in einen handelsüblichen Nitrocellulose-Lack eingearbeitet, mit dem Lack werden Lackkarten angefertigt. Mit dem bei 600 °C geglühten Pigment zeigen die Lackkarten ein reines Silberweiß mit gutem Glanz, während im Falle des bei 700 °C geglühten Pigments der Glanz deutlich abgeschwächt ist.

30 Beispiel 8: Vergleichsbeispiel

150 g Glasplättchen der Zusammensetzung A nach Tabelle 1 mit einer mittleren Schichtdicke von 700 nm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Der pH-Wert wird auf 5,5 eingestellt.

Unter Rühren werden bei 75 °C 180 ml einer salzsauren Aluminiumchloridlösung (18 g Aluminiumchloridhexahydrat) zugetropft, wobei der pH-Wert mit Natronlauge auf 5 gehalten wird. Nach Beendigung

der Zugabe wird noch 2 Stunden bei 75 °C nachgerührt. Die beschichteten Glasplättchen werden abfiltriert, gewaschen, bei 150 °C getrocknet und 30 min bei 400 °C entwässert. Nach dem Abkühlen werden die aluminiumoxidbeschichteten (ca. 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Glasplättchen nach der in Beispiel 6 angegebenen Vorschrift mit Titandioxid zu einem silberweißen Pigment weiterverarbeitet.

Im Vergleich zu dem Pigment nach dem Stand der Technik aus Beispiel 6 zeigt das Pigment aus Beispiel 8 keinerlei Verbesserung des Glanzes, gegenüber den Pigmenten mit SiO<sub>2</sub>-Schicht zeigt das Pigment einen wesentlich schwächeren Glanz.

#### Tabelle 2:

Glanzwerte L und Buntheit C\* der silberweißen Pigmente aus den Beispielen 1 – 8, gemessen auf schwarzem Untergrund

Versuch	Glanzwert L	Buntwert C*
1	76	3,5
2	76	3,6
3	73	2,16
4	75	2,82
5	76	3,4
6 (Vergleich)	66	1,9
7 (Vergleich)	56	1,67
8 (Vergleich)	62	1,8

#### Beispiel 9: Prüfung der mechanischen Stabilität

Die Verreibstabilität des Pigmentes in kosmetischen Zubereitungen lässt sich in einem Praxistest prüfen. Dabei wird festgestellt, ob die mechanische Stabilität eines Pigmentes für die Verwendung z. B. in Presspuder oder Cremes ausreichend ist. Als Schnelltest hat sich die Verreibung einer Pigmentprobe mit dem Finger auf der Handfläche bewährt. Bei Schichtablösung oder Bruch der Pigmentpartikel durch das Verreiben nimmt der Glanz der Verreibung ab oder geht ganz verloren. Die Abnahme des Glanzes wird visuell beurteilt und in Stufen von 1 bis 5 bewertet, wobei Stufe 1 keine Änderung oder Zunahme des Glanzes durch

das Verreiben und die Stufe 5 eine starke Abstumpfung bedeuten. Stufe 3 gilt für die Praxis als bedingt brauchbar, 4 und 5 gelten als unbrauchbar. Die Pigmente aus Beispiel 1 – 7 werden einem solche Verreibtest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie zeigen, dass nur die Versuche mit SiO<sub>2</sub>-Schicht eine über eine ausreichende mechanische Stabilität für kosmetische Anwendungen verfügen.

Tabelle 3: Verreibstabilität

Pigment	Glassorte	SiO <sub>2</sub> -Schicht	Verreibstabilität
Versuch 1 (Erfindung)	A	ca. 70 nm	1
Versuch 2 (Erfindung)	B	ca. 70 nm	1
Versuch 3 (Erfindung)	A	ca. 7 nm	3
Versuch 4 (Erfindung)	A	ca. 17 nm	2
Versuch 5 (Erfindung)	A	ca. 35 nm	1
Versuch 6 (Vergleich)	A	0	5
Versuch 7 (Vergleich)	A	0	5

Beispiel 10: (Vergleichsversuch)

100 g Aluminiumoxidplättchen, hergestellt nach EP 0763573, Beispiel 2, werden in einem 5 Liter Laborreaktor in 2 Liter deionisiertem Wasser suspendiert. Unter Rühren werden bei 75 °C 200 ml einer wässrigen SnCl<sub>4</sub>-Lösung (36 g SnCl<sub>4</sub> pro Liter Lösung) mit 3 ml/min zugetropft. Der pH-Wert der Suspension wird durch Zudosierung von Natronlauge bei 1,8 gehalten. Es wird noch 10 min nachgerührt, dann wird eine wässrige Titantetrachlorid-Lösung (125 g TiCl<sub>4</sub>/Liter Lösung) mit einer Geschwindigkeit von 3 ml/min zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge bei 1,7 – 1,9 gehalten wird. Auf diese Weise werden die Aluminiumoxidplättchen mit einer Titandioxidschicht belegt, wobei mit wachsender Schichtdicke der Titandioxidschicht zunächst eine silberweiße und dann bunte Interferenzfarben erster bis dritter Ordnung entstehen. Die Koloristik des Interferenzpigmentes wird während des Belegungsprozesses mit Hilfe einer spaltförmigen Messzelle gemessen, die mit dem Reaktor verbunden ist und durch die während der Belegung

ständig Reaktionsmischung gepumpt wird. Beim Durchfluss durch den Spalt der Messkammer werden die Pigmentplättchen weitgehend parallel zur Fließrichtung ausgerichtet und dabei gegen einen schwarzen Hintergrund gemessen. Mit einer handelsüblichen Farbmesszelle CR 300 der Firma Minolta wird das nach einer Blitzbelichtung in einem Winkel reflektierte Licht gemessen. Die Messdaten werden gemäß DIN 5033 Teil 3 in CILAB-Werte umgerechnet und dargestellt. Auf diese Weise lässt sich die Koloristik des Pigmentes in jedem Stadium der Belegung bestimmen. In Abbildung 1 ist der Verlauf der Koloristik der Belegung in Form des  $a^*/b^*$ -Diagramms dargestellt. In dem System repräsentieren  $+a$  - Werte rot, während  $-a$  - Werte grün,  $+b$  - Werte gelb und  $-b$  - Werte blau. Die Messkurve beginnt im Koordinatennullpunkt und gibt die der Titandioxidbelegung entbesprechende Interferenzfarbe wieder. Die Buntheit der Pigmente ist um so größer, je weiter der Farbpunkt vom Koordinatennullpunkt entfernt ist.

#### Beispiel 11:

In dem Laborreaktor aus Beispiel 10 werden 100 g Aluminiumoxidplättchen nach EP 0763573, Beispiel 2 in 1,6 Liter deionisiertem Wasser suspendiert. Der pH-Wert der Suspension wird auf 8 gestellt, anschließend wird eine Natronwasserglaslösung (190 g Natronwasserglaslösung enthaltend 26,8 %  $\text{SiO}_2$  gelöst in 190 g VE-Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zudosieren einer 5 %igen Salzsäure konstant bei 8 gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 0,5 h nachgerührt. Dann wird der pH-Wert der Suspension mit 5%iger Salzsäure auf 1,8 eingestellt, 15 min nachgerührt und eine salzsaure Zinntetrachloridlösung (4,5 g  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 22,5 ml 25 %iger Salzsäure und 128 ml voll entsalztem Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32%igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min nachgerührt, dann wird eine wässrige Titantetrachlorid-Lösung (125 g  $\text{TiCl}_4$ /Liter Lösung) mit einer Geschwindigkeit von 3 ml/min zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge bei 1,7 – 1,9 gehalten wird. Die Koloristik des Pigmentes wird während der  $\text{TiO}_2$ -Belegung wie in Beispiel 9 gemessen. Der Vergleich zeigt, dass die erfindungsgemäßen Pigmente gegenüber

Pigmenten aus dem Stand der Technik eine wesentlich bessere Buntheit („Farbstärke“) aufweisen. Zusätzlich zeigen die erfindungsgemäßen Pigmente einen wesentlich höheren Glanz.

5

10



15

20



25

30

35

### Patentansprüche

- 5 1. Interferenzpigmente auf der Basis von beschichteten plättchenförmigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- (A) eine Schicht aus  $\text{SiO}_2$  mit einer Schichtdicke von 10-150 nm,
- 10 (B) eine hochbrechende Beschichtung aus Titanoxid, Titansuboxid, Zirkonoxid, Zinnoxid, Eisenoxid oder Chromoxid
- und/oder
- (C) ein Interferenzsystem bestehend aus alternierenden hoch- und
- 15 niedrigbrechenden Schichten
- und optional
- (D) eine äußere Schutzschicht
- 20 enthalten.
2. Interferenzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den plättchenförmigen Substraten um natürlichen
- 25 und/oder synthetischer Glimmer, Talkum, Kaolin, plättchenförmige Eisen- oder Aluminiumoxide, Glas-,  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{TiO}_2$ -, Graphitplättchen, synthetische trägerfreie Plättchen, Titannitrid, Titansilicid, Liquid crystal polymers (LCPs), holographische Pigmente,  $\text{BiOCl}$  und plättchenförmige Mischoxide oder deren Gemisch handelt.
- 30 3. Interferenzpigmente nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die plättchenförmigen Substrate Glasplättchen oder Aluminiumoxidplättchen sind.
- 35 4. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schicht (A) 30-100 nm beträgt.



5. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (A) mit Rußpartikeln, Metallpartikeln und/oder Farbpigmenten dotiert ist.
6. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (B) aus Metalloxiden besteht.
7. Interferenzpigmente nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (B) Titandioxid ist.
8. Interferenzpigmente nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Metalloxiden um  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  oder deren Gemische handelt.
9. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (C) alternierend aus hoch- und niedrigbrechenden Schichten besteht.
10. Interferenzpigmente nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (C) eine Schichtenfolge aus  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  aufweist.
11. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie zu Erhöhung der Licht-, Temperatur- und Wetterstabilität eine äußere Schutzschicht (D) aufweisen.
12. Verfahren zur Herstellung der Interferenzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung der Substrate nasschemisch durch hydrolytische Zersetzung von Metallsalzen in wässrigem Medium oder im Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgt.
13. Verwendung der Interferenzpigmente nach Anspruch 1 in Farben, Lacken, Automobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für elektrophotographische Druckverfahren, im Saatgut, in

Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Laser-  
markierung von Papier und Kunststoffen, in kosmetischen  
Formulierungen, zur Herstellung von Pigmentanteigungen mit  
Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, zur  
Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

5

10

15

20

25

30

35

### Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Interferenzpigmente auf der Basis von beschichteten plättchenförmigen Substraten, die sich dadurch auszeichnen, dass sie

(A) eine Schicht aus  $\text{SiO}_2$  mit einer Schichtdicke von 5-150 nm,

10 (B) eine hochbrechende Beschichtung aus Titanoxid, Titansuboxid, Zirkonoxid, Zinnoxid, Eisenoxid oder Chromoxid

und/oder

15 (C) ein Interferenzsystem bestehend aus alternierenden hoch- und niedrigbrechenden Schichten

und optional

20 (D) eine äußere Schutzschicht

enthalten,

25 sowie deren Verwendung in Farben, Lacken, Automobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für elektro-  
photographische Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, in kosmetischen Formulierungen, zur Herstellung von  
30 Pigmentanteigungen mit Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

- 26 -

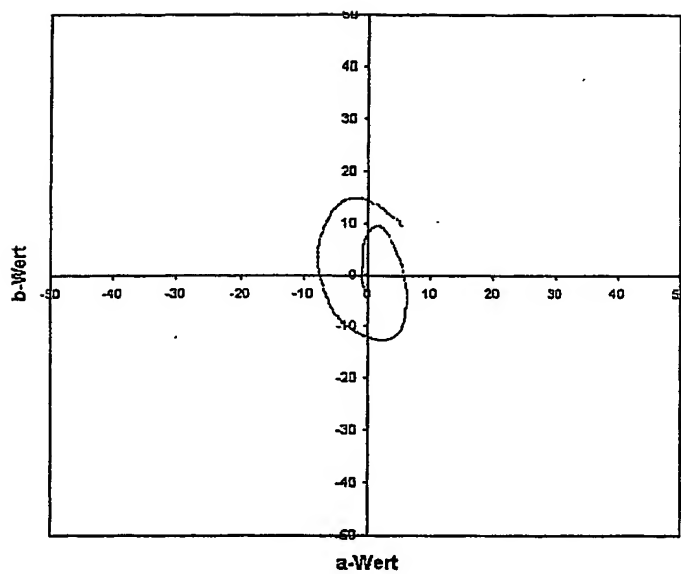


Abbildung 1

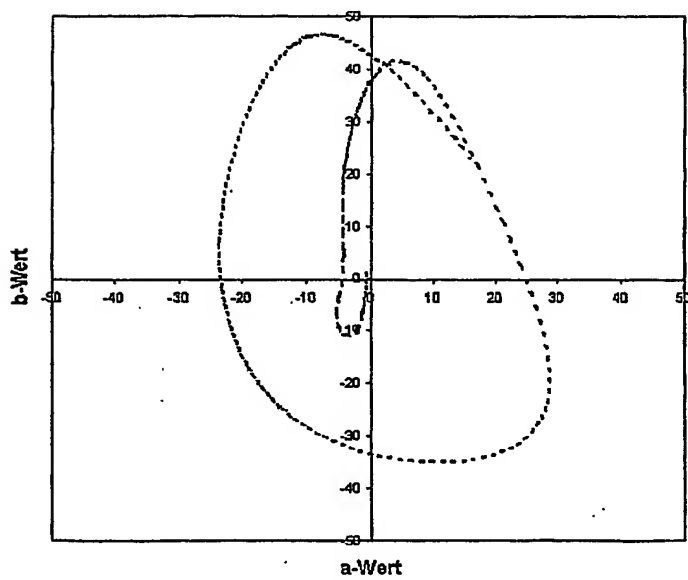


Abbildung 2